УДК 665.64:142

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ РИФОРМИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КР-108У

Р.Р. Ярмухаметов*, А.В. Кравцов**, Э.Д. Иванчина**, С.А. Галушин**, Д.И. Мельник**

*Сургутский завод по стабилизации конденсата. E-mail: southpaw1@yandex.ru
**Томский политехнический университет E-mail: ied@zmail.ru

Показаны результаты исследования, связанного с производством бензинов с пониженным содержания бензола. Посредством физико-химического анализа и компьютерного моделирования кинетики процесса риформинга бензинов выполнен сравнительный анализ риформирования бензиновых фракций с различными началами кипения с учетом особенностей технологии и состава перерабатываемого сырья Сургутского завода по стабилизации конденсата.

Каталитический риформинг бензинов является важнейшим процессом современной нефтепереработки и нефтехимии. Он служит для одновременного получения высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза, и водородсодержащего газа – технического водорода, используемого в гидрогенизационных процессах нефтепереработки. Каталитический риформинг является в настоящее время наиболее распространенным методом каталитического облагораживания прямогонных бензинов. Повышение технологической и экономической эффективности переработки углеводородного сырья, получение продуктов требуемого качества остаются актуальными задачами развития и совершенствования процессов в технологии нефтепереработки [1, 2].

Решение этих задач осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования реакторных и теплообменных аппа-

ратов. При этом остается проблема дезактивации катализаторов, которая не может быть решена только подбором катализаторов. Необходимо обратить внимание на увеличение стабильности их работы при эксплуатации.

Известно, процессы каталитической переработки углеводородного сырья характеризуются не только многокомпонентным составом сырья и продуктов, но и разнообразием одновременно протекающих реакций с заметно различающимися скоростями, бифункциональной природой применяемых катализаторов и сильным воздействием на них явлений активации и дезактивации. Как следствие, эта сложная многофункциональная задача может быть решена только с использованием методов математического моделирования.

Использование *косвенных методов* сравнения активности и селективности катализаторов в разных циклах на одинаковый объем переработанного сырья не позволяют учесть влияние его состава. К косвенным методам следует отнести также испытания катализаторов на лабораторных установках или опытные пробеги, т.к. в них не учитывается влияние состава сырья, длительность пробега и др. *Прямые методы* – это расчет текущей активности как интегрального показателя эффективности катализатора и технологии его эксплуатации с использованием нестационарной кинетической модели.

В основе построения кинетической модели процессов получения бензинов положен принцип физико-химического агрегирования компонентов в сложной реакционной смеси. Детальный анализ структуры и реакционной способности компонентов, путей их превращений на бифункциональных Pt-контактах, свойств продуктов как моторного топлива позволил существенно развить метод агрегирования, предложить принципиально новое направление его реализации:

– Наиболее работоспособным является принцип объединения компонентов смеси в группы на основе близости их реакционной способности, определяемой не интенсивностью взаимных превращений, а детонационной стойкостью, что позволяет более надежно прогнозировать качество продукта.
– Концентрация и свойства каждого вещества группы учитываются индивидуально, и потому агрегированная схема превращений инвариантна составу сырья и правильно отражает последствия его изменения.
– Направления межгрупповых превращений "распределены" по активным центрам катализатора, что дает возможность их регулировать, обосновать методы тестирования катализаторов по индивидуальным реакциям и выбирать наилучший катализатор для конкретного процесса.

Принципиальным моментом при создании данной математической модели явился учет детального механизма взаимодействия компонентов реакционной смеси (реагентов и примесей) с катализатором, что делает модель инвариантной изменениям состава сырья, а также описание нестационарной кинетики превращения углеводородов на Pt-содержащих контактах.

Разработанные кинетические модели, а также модели процесса в химических ректорах объединены в единую компьютерную систему для расчета реакторных процессов получения бензинов.

Практические приложения развитых теоретических основ процессов переработки углеводородного сырья использованы для усовершенствования промышленных процессов и повышения уровня эксплуатации промышленных установок риформинга. Компьютерная система на основе нестационарной кинетической модели позволяет получить результаты в практически важных направлениях: тестирование катализаторов, оптимизация их активности, прогнозирование активности катализатора в рабочем цикле.

Методика компьютерного прогнозирования позволяет по данным хроматографического анализа сырья и стабильного катализата определить активность катализатора, которая разделяется на ***начальную, текущую*** и ***оптимальную***. Количественным выражением ***текущей*** активности является скорость ароматизации сырья:

$$W = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C),$$

где E – мера запаса внутримолекулярной энергии, необходимой для протекания реакции; k_0 – вероятность протекания реакции; $f(C)$ – функция концентраций реагентов; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Текущая активность рассчитывается по выходу ароматических углеводородов, отражает технологический режим работы установки на дату отбора, а также состав перерабатываемого сырья. На текущую активность влияет режим (второй множитель) и состав сырья (третий множитель).

Оптимальная активность характеризует состояние активной поверхности катализатора (при определенном технологическом режиме и составе сырья), когда скорости реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения равны. При этой активности наблюдается максимальная селективность. Оптимальная активность полностью определяется вероятностью протекания реакций по формуле:

$$k_0 = A \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}},$$

где A – мера частоты межмолекулярных столкновений, которая определяется числом и силой активных центров; ΔS – вероятность или энтропия столкновений молекул.

В промышленных условиях необходимо поддерживать требуемое соотношение скоростей целевых реакций риформинга и равновесием реакций образования и гидрирования коксогенных струк-

тур, определяемого соотношением активных кислотных и металлических центров. Исследования избирательного "отравления" примесями (вода и хлор) позволяют выбрать режим процесса, обеспечивающий максимальную производительность реактора, выраженную в октанотоннах, т.е. оптимальную активности катализатора. В этом случае яды становятся газовыми промоторами.

Прогнозирование активности катализатора в течение межрегенерационного цикла и общего срока службы, выполняемое на модели, позволяет оценивать ***потенциальные возможности катализатора***, скорость дезактивации в зависимости от объема, параметров и качества перерабатываемого сырья [3].

Исследование риформирования фракции риформинга с началом кипения 100 °С

Нормы на автомобильный бензин, принятые в европейских странах предусматривают определенные уровни содержания бензола в бензине (табл. 1). Кроме того, некоторые нефтепереработчики вынуждены обеспечивать содержание бензола ниже этих пределов в целях удовлетворения требований по ограничению вредных выбросов от бензинов.

Таблица 1. *Технические условия на бензин в странах ЕС*

Параметры	ЕС 2000	ЕС 2005
Октановое число (исследовательский метод), min	95	95
Октановое число (моторный метод), min	85	85
Содержание бензола, % об., max	1,0	1,0
Содержание ароматики, % об., max	42,0	35,0
Олефины, % об., max	18,0	Ещё не установлено
Оксигенаты, % мас., max	2,7	Ещё не установлено
Упр. паров, (лето), кПа, max	60	Ещё не установлено
Разгонка, об. % (100 °C), min	46	Ещё не установлено
Разгонка, об. % (150 °C), min	75	Ещё не установлено
Сера, мг/кг, max	150	50
Свинец, г/л, max	0,005	Ещё не установлено

Для снижения содержания бензола в риформате и соответствующего снижения содержания бензола в бензине используются два основных подхода:

– ***Предварительное фракционирование***. Границы кипения в колонне разделения фракции риформинга могут быть отрегулированы так, что бы обеспечивалось удаление бензола и его предшественников из сырья установки риформинга.
– ***Постфракционирование.*** Бензол удаляют путем фракционирования риформата в колонне разделения риформата и переработки потока легкого риформата для удаления бензола.

Производство высокооктанового автобензина на Сургутском ЗСК ООО "Сургутгазпром" в настоящее время обеспечивается преимущественно за счет выработки ароматических углеводородов на установке риформинга Petrofac и установки ЛКС 35–64. В результате этого выпускаемый заводом автобензин по содержанию ароматических углеводородов в ближайшей перспективе не будет соответствовать требованиям Российских и международных стандартов. В связи с этим возникает необходимость совершенствования технологии производства автобензинов.

Как известно, для производства компонента автобензина предпочтительней использовать сырье с началом кипения (НК) 85 °С (по истинной температуре кипения). Фракции, кипящие ниже этой температуры, подвергаются лишь незначительной ароматизации и способствуют увеличению газообразования при каталитическом риформинге. В этой связи определенный интерес представляет возможность оценки изменений выхода, группового состава и октанового числа бензина, которые можно ожидать при утяжелении сырья риформинга.

В ноябре 2003 на установке моторных топлив секций 400, 100 установки ЛКС 35–64 Сургутского ЗСК был проведен опытный пробег с целью отработки технологического режима установки моторных топлив и секций 100, 400 установки ЛКС 35–64 с получением сырья секции 400 с минимальным содержанием циклогексана и катализата на секции 100 с октановым числом не менее 82 пунктов по моторному методу.

По результатам пробега сделаны следующие выводы:

– Утяжеление фракционного состава и изменение группового состава сырья привело к увеличению октанового числа риформата в среднем на 1 пункт.
– Низкая четкость разделения целевых фракций в колонне и испарителе установки моторных топлив не обеспечивает отгонку метилциклопентана (температура кипения 71,8 °С), циклогексана (80,7 °С), н-гексана (68,7 °С), являющихся исходными веществами для образования бензола в катализате риформинга (рис. 1). Как видно из графика, начало кипения – 100 °С не обеспечивает отгон бензолобразующих веществ в сырье риформинга.

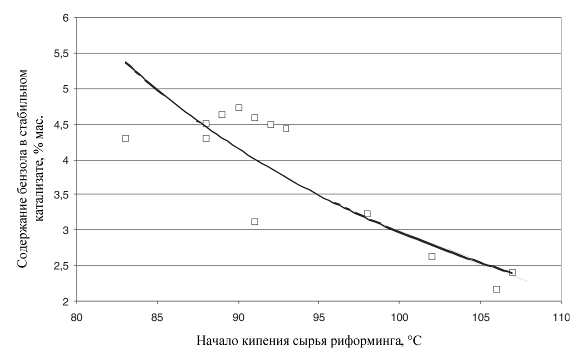


Рис. 1. *Зависимость содержания бензола в стабильном катализате риформинга от начала кипения сырья установки каталитического риформинга ЛКС 35–64 (данные опытного пробега)*

С целью изучения влияния утяжеления сырья риформинга опытно-промышленной установки "Petrofac" был смоделирован процесс риформинга фракции 100...185 °С на катализаторе КР-108У с использованием интеллектуальной компьютерной

системы "Прогноз", разработанной на кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета. При прогнозном расчете использовалось сырье риформинга с началом кипения 85 °С (отбор 10.09.03) и сырье с началом кипения 100...110 °С (отбор 15.11.03). На рис. 2 приведен групповой состав вышеуказанных фракций. Результаты, полученные на модели, представлены в табл. 2.

Таблица 2. *Расчетные технологические параметры для двух видов сырья*

Параметры	Сырье	
	НК-85	НК-100
Октановое число (моторный метод)	83,8	86,5
Выход катализата, % мас.	84,05	82,94
Выход ароматики, % мас.	56,5	61,6
Степень ароматизации, усл. ед.	8,92	14,41
Степень изомеризации, усл. ед.	27	20
Выход водорода, % мас.	1,92	1,87
Содержание бензола, % мас.	4,48	1,92

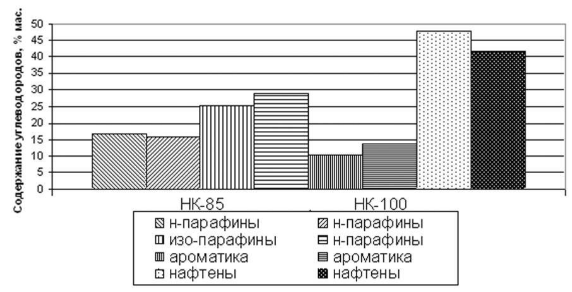


Рис. 2. *Углеводородный состав фракций НК-85 и НК-100*

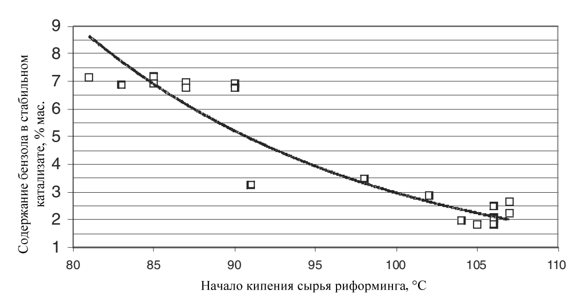


Рис. 3. *Зависимость содержания бензола в стабильном катализате риформинга установки "Petrofac" от начала кипения сырья (расчетные значения программы "Прогноз")*

С увеличением молекулярной массы фракций и, следовательно, температуры их кипения возрастает роль реакций дегидроциклизации парафинов в процессе риформинга. Подтверждением этому служит увеличение реакций дегидроциклизации фракции НК-100 (табл. 2). Согласно [4] скорости гидрокрекинга н-парафинов значительно возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекуле и, как следствие, возрастает расход водорода, идущего на гидрокрекинг. Уменьшение выхода водорода на 0,05 % мас. при риформировании фракций НК-100 (табл. 2) позволяет сделать вывод, что скорость дегидроциклизации парафинов возрастает медленнее скорости их гидрокрекинга.

О значительном увеличении селективности процесса по мере перехода от легких фракций к тяжелым свидетельствует увеличение содержания ароматики и в результате увеличение октанового числа риформата (моторный метод) с 84,05 до 86,5 (табл. 2).

Содержание бензола в катализате фракции НК-100 составило 1,92 % мас. (табл. 2), что в два раза ниже, чем при переработке базовой фракции НК-85.

Также были проведены прогнозные исследования, касающиеся температурного режима при риформировании фракций НК-85 и НК-100, представленные на рис. 4. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении значений входных температур на конец цикла с 520 до 511 °С, и, как следствие, уменьшение количества кокса на поверхности катализатора в результате более "мягкого" режима эксплуатации.

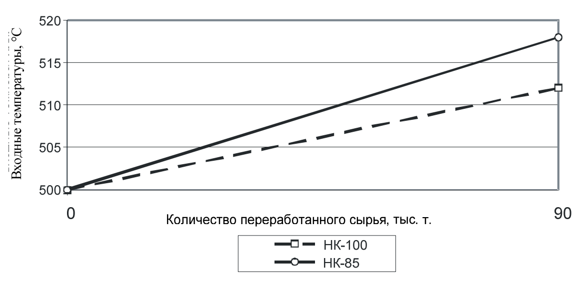


Рис. 4. *Входные температуры сырья на конец цикла, °С*

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что повышение начала кипения сырья риформинга позволяет:

– Уменьшить содержание бензола в катализате в среднем до 2 % мас.
– Повысить октановое число (по исследовательскому методу) на 2...3 пункта.
– Проводить процесс в более "мягком" режиме, в результате чего увеличится межрегенерационный пробег установки риформинга.

Необходимо отметить, что для получения катализата с пониженным содержанием бензола необходима высокая четкость разделения сырья риформинга в сырьевой колонне (перекрывание фракций должно составлять не более 5...10 °С, для сравнения в настоящее время перекрывание фракций в сырьевой колонне составляет 25...30 °С).

Таким образом, использование интеллектуальной компьютерной системы, в основе которой лежит физико-химическая модель процесса, инвариантная к изменениям состава сырья и учитывающая старение и отравление катализатора, позволяет прогнозировать режимы эксплуатации катализатора, выдавать рекомендации по его изменению, тем самым, повышая эффективность производства риформирования бензинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. – Томск: Изд-во "STT", 2000. – 192 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
3. Галушин С.А., Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Выбор катализатора для переработки бензиновых фракций и оценка технологических режимов его эксплуатации и регенерации с применением нестационарной кинетической модели // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск, 2003. – С. 388–390.
4. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. – Л.: Химия, 1985. – 212 с.

УДК 541.66